

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/103932 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29C 67/00 //**
67/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01636

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Mai 2003 (20.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 24 981.4 5. Juni 2002 (05.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **GENERIS GMBH** [DE/DE]; Am Mittleren Moos 15,
86167 Augsburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EDERER, Ingo**

[DE/DE]; Greifenbergerstrasse 6, 86926 Pflaumdorf (DE).
HÖCHSMANN, Rainer [DE/DE]; Schlossstrasse 16,
86682 Genderkingen (DE).

(74) Anwalt: **WAGNER, Sigrid**; Steinsdorfstrasse 5, 80538
München (DE).

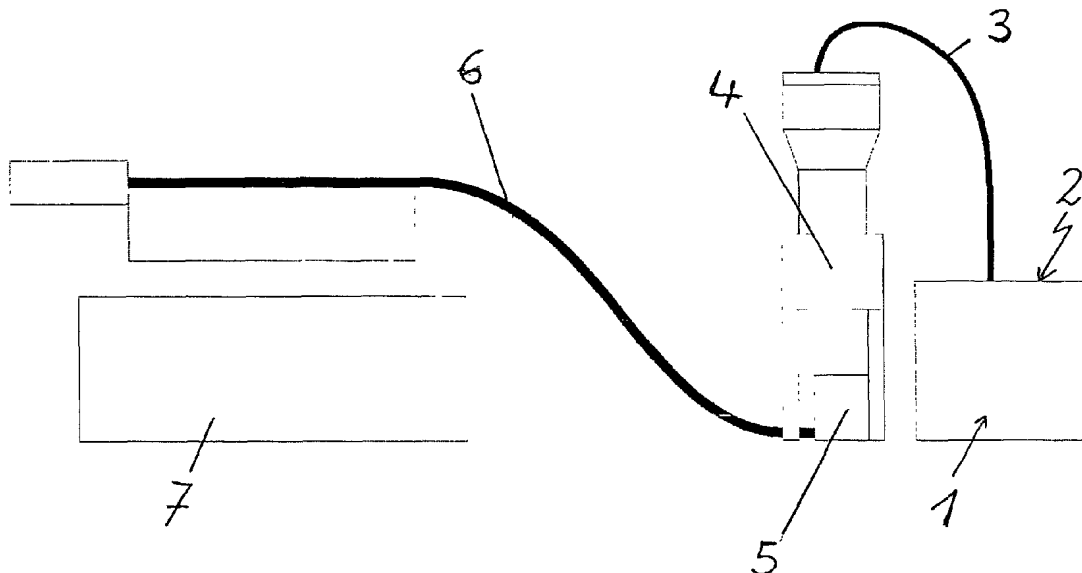
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CONSTRUCTING PATTERNS IN A LAYERED MANNER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SCHICHTWEISEN AUFBAU VON MODELLEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for constructing patterns in a layered manner. A first material is applied to a construction platform and a second material is then respectively selectively applied to the same in a layered manner. Said two application steps are repeated until a desired pattern is achieved. Both materials form a solid body with an appropriate mixing ratio and the first material represents a mixture of materials. Said mixture of materials is at least partially prepared before the respective application step.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/103932 A1



DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Modellen beschrieben, wobei auf eine Bauplatzform ein erstes Material und daran anschliessend selektiv ein zweites Material jeweils schichtweise aufgetragen wird und diese beiden Auftragungsschritte wiederholt werden, bis ein gewünschtes Modell erhalten wird. Die beiden Materialien bilden bei einem geeigneten Mischungsverhältnis einen Festkörper und das erste Material stellt ein Materialgemisch dar. Das Materialgemisch wird zumindest teilweise vor dem jeweiligen Auftragungsschritt zubereitet.

5

Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Modellen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum
schichtweisen Aufbau von Modellen oder/und Formen nach dem O-
10 berbegriff des Patentanspruches 1.

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt bei der werkzeuglo-
sen Herstellung von Gießformen oder Gussmodellen das Rapid-
Prototyping-Verfahren zu verwenden.

15

Aus der DE 198 53 834 A1 ist beispielsweise ein Rapid-
Prototyping-Verfahren insbesondere zum Aufbauen von Gussmo-
dellen bekannt. Bei diesem Verfahren wird unbehandeltes Par-
tikelmaterial, wie Quarzsand, auf eine Bauplattform in einer
20 dünnen Schicht aufgetragen. Danach wird mit Hilfe einer
Spray-Vorrichtung ein Bindemittel auf das gesamte Partikelma-
terial in möglichst feiner Verteilung aufgesprüht. Anschlie-
ßend wird darüber auf ausgewählte Bereiche Härter dosiert,
wodurch erwünschte Bereiche des Partikelmaterials verfestigt
25 werden. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorgangs kann
ein individuell geformter Körper aus dem gebundenen Partikel-
material bereitgestellt werden. Dieser Körper ist zunächst in
dem umliegenden, ungebundenen Partikelmaterial eingebettet
und kann nach Abschluss des Bauvorganges aus dem Partikelbett
30 entnommen werden.

Wird beispielsweise bei einem derartigen Rapid-Prototyping-
Verfahren als Partikelmaterial ein Quarzsand verwendet und

als Bindemittel ein Furanharz, kann mit Hilfe einer schwefeligen Säure als Härter eine Gussform hergestellt werden, die aus üblicherweise bei der Formherstellung verwendeten und daher dem Fachmann bekannten Materialien besteht.

5

Bei derartigen Rapid-Prototyping-Verfahren muss, wie beschrieben wurde, zuerst das Partikelmaterial, dann das Bindemittel und daran anschließend der Härter aufgetragen werden. Dies erfordert für jede Schicht ein dreimaliges Auftragen von Materialien und ist damit sehr zeitintensiv.

10

Es wurde schon seit längerer Zeit versucht, zumindest einen Beschichtungsschritt zum Verkürzen der Herstellungszeit des Modelles zu eliminieren.

15

So wird beispielsweise in der EP 0 711 213 B1 ein weiteres Rapid-Prototyping-Verfahren beschrieben, nämlich das selektive Lasersintern. Hierbei wird als Partikelmaterial Croning-sand, das heißt warmumhüllter Gießereisand mit Resol- oder Novolack-Harz, verwendet. Das bedeutet, es muss nur das mit Harz versehene Partikelmaterial aufgetragen werden und die Auftragung des Bindemittels entfällt. Es können dabei ebenso gießereiübliche Materialien verwendet werden und damit aus üblichen, dem Fachmann geläufigen Materialien bestehende Gussmodelle hergestellt werden.

20

25

Allerdings weist dieses Herstellungsverfahren auch erhebliche Nachteile auf. So wird das Harz im Sand während des Belichtungs-Prozesses nicht vollständig gehärtet. Dies führt zu einer geringeren sogenannten Grünteilfestigkeit der hergestellten Formen. Erst nach dem Entfernen des losen Sandes und einem anschließenden Ofenprozess wird die gewünschte Festigkeit erzielt. Neben dem zusätzlichen Verfahrensschritt im Ofen be-

30

steht beim Entsanden und Handling der „Grünlinge“ eine hohe Bruchgefahr. Während des Ofenprozesses kann zudem ein unerwünschter Verzug der Bauteile auftreten.

- 5 Daneben weisen Croningsande eine relativ hohe thermische Stabilität auf, die bei den relativ geringen Gießtemperaturen beim Leichtmetallguss zu einer schlechten Entkernbarkeit führt.
- 10 Für das selektive Lasersintern sind zudem Croningsande mit erhöhtem Binderanteil erforderlich. Die Folge davon sind größere Gasmengen während der Pyrolyse des Binders beim ??? des Abgusses und damit eine erhöhte Ausschuss-Gefahr wegen Lun- kern im Bauteil.

15

- Darüber hinaus weist das selektive Lasersintern im Allgemeinen den Nachteil auf, dass der Laser einen hohen Aufwand erfordert und daneben der Belichtungsschritt auch relativ zeit-
- 20 intensiv ist.

- Auch stehen für das selektive Lasersintern eine nur sehr eingeschränkte Auswahl an Sandsorten und Körnungen zur Verfügung so dass dieses Verfahren auch wenig flexibel ist.

25

- Aus der US 5,204,055 beziehungsweise der EP 0 431 924 B1 ist ein sogenanntes 3D-Drucken bekannt. Hierbei wird Partikelmaterial durch den Eintrag von Bindermaterial selektiv verklebt. Dieses Verfahren weist den Vorteil auf, dass es gegen-
- 30 über dem selektiven Lasersintern auf einer kostengünstigen Drucktechnologie basiert.

Allerdings können typische gießereiübliche Binder wegen der ungünstigen Stoffeigenschaften nur unter hohem technischen Aufwand dosiert werden. Es besteht zudem die Gefahr, dass die Düsen zum Dosieren des Bindemittels verkleben und ausfallen.

5

Durch einen Tropfeneintrag des Bindemittels ist die Durchmischung des Binders im Bauteil sehr schlecht. Um zu vergleichbaren Festigkeiten wie bei konventionell angemischten Sanden zu kommen, müssen wesentlich höhere Bindermengen eindosiert werden, was wiederum zu Problemen beim Abguss aufgrund der erhöhten Gasmengen führt.

In der PCT/DE00/03324 wird ein weiteres 3D-Druckverfahren offenbart. Es handelt sich dabei um selektives Bedrucken von mit Binder vermischten Partikeln mit einem Aktivator, an das sich eine Gashärtung anschließt.

Vorteilhaft hierbei ist wiederum, dass gießereiübliche Materialien verwendet werden können.

Allerdings ist die Gashärtung bei diesem Verfahren aufwändig. Zum Teil sind gesundheitsgefährdende Stoffe wie SO_2 notwendig, so dass der apparative Aufwand sehr hoch und das sichere Bedienen der Vorrichtungen kostenintensiv wird.

Da vor dem Härtungsschritt nicht einmal ansatzweise eine Verfestigung des Bauteils stattfindet, kann es durch leichte Verschiebungen des Pulverbetts beim Beschichten zur Zerstörung des gesamten Bauteils kommen.

Ein weiteres 3D-Druckverfahren ist aus der DE 197 23 892 A1 bekannt. Hierbei handelt es sich um ein selektives Bedrucken

- von mit Binder umhüllten Partikeln, sogenannten Croningsand, mit Moderiermittel. Daran schließt sich wieder eine Härtung an, die gemäß der Offenbarung dieser Druckschrift über Strahlung erfolgt. Auch bei diesem Verfahren können vorteilhafter
- 5 Weise gießereiübliche Materialien verwendet werden. Jedoch ist auch bei diesem Verfahren das Härten der Bauteile sehr kompliziert, denn der notwendige eng tolerierte Temperaturwechsel erfordert einen hohen apparativen Aufwand.
- 10 Bei dem in der DE 198 53 834 A1 offenbarten Verfahren, wiederum einem 3D-Druckverfahren, findet ein selektives Bedrucken von mit Binder besprühten Partikeln mit Härter statt. Auch hier können wieder flexibel gießereiübliche Materialien verwendet werden.
- 15 Die Nachteile dieses Verfahrens sind der komplizierte Sprühauftrag des Binders, die inhomogene Binderdurchmischung und die hohen Binderkonzentrationen im Bauteil.
- 20 Daneben ist aufgrund von Nebelbildung im Bauraum durch den Sprühvorgang ein hoher Verschmutzungsgrad der Anlage die Folge. Eine Folge davon ist, dass eine aufwändige Reinigung am Druckkopf erforderlich ist, da sonst ein Aushärten des Materials an den Düsen erfolgt und zu deren Zerstörung führt.
- 25 Ähnliche Nachteile weist das in der WO 01/72502 A1 beschriebene selektives Bedrucken von unbehandeltem Sand mit Binder und Härter auf.
- 30 Ausgehend hiervon ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren bereitzustellen, mit dem es möglich ist, den schichtweisen Aufbau von Modellen in möglichst zeitsparender und kostengünstiger Art und Weise durchzuführen. Daneben soll

das Verfahren für den industriellen Einsatz aufgrund seiner Zuverlässigkeit und Bedienungsfreundlichkeit einsetzbar sein.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Modellen, wobei auf eine Bauplattform ein erstes Material und daran anschließend selektiv ein zweites Material jeweils schichtweise aufgetragen wird und diese beiden Auftragsschritte immer wiederholt werden, bis ein gewünschtes Modell erhalten wird. Dazu bilden die beiden Materialien bei einem geeigneten Mischungsverhältnis einen Festkörper. Das erste Material stellt hierbei ein Materialgemisch dar und wird zumindest teilweise vor dem jeweiligen Auftragschritt zubereitet.

Dieses Verfahren hat sich als vorteilhaft erwiesen, da mit ihm die Verarbeitungszeiten des Materialgemisches kurz gehalten werden können und so die leicht flüchtigen Inhaltsstoffe im Bindermaterial enthalten bleiben. Die Aufbereitung kann dabei bedarfsgemäß während des Auftragsprozesses erfolgen.

Es wäre aber ebenso möglich, die gesamte für das Verfahren notwendige Menge an Material vorher anzumischen, jedoch müsste man dann geeignete, sehr aufwändige Maßnahmen ergreifen, um das Abdampfen flüchtiger Komponenten im Binder zu verhindern. Dieser hohe apparative Aufwand soll hierbei jedoch gerade vermieden werden.

Ein weiterer Vorteil dieser sogenannten „In-Prozess-Anmischung“ besteht auch in der größeren Flexibilität. Es wird zum einen nur soviel Sand angemischt, wie tatsächlich gebraucht wird. Das bedeutet, dass falls der Prozess vorzeitig beendet wird, kein unnötiger Abfall entsteht. Sollte sich der Bauprozess durch Zuladen von Bauteilen verlängern, ent-

steht nicht die Gefahr des Materialmangels aufgrund der anfänglich festgelegten Materialmenge. Zudem kann sogar während des Prozesses der Sand und die Rezeptur geändert werden. Der Nutzer muss sich damit nicht wie beim selektiven Lasersinter-
5 Verfahren schon zu Beginn des Prozesses für eine Materialsorte für den gesamten Bauprozess entscheiden.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zum selektiven Lasersintern ist die Verwendung von kostengünstigen Ausgangsstoffen im Gegensatz zu teuren Spezialsanden.
10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Materialgemisch kontinuierlich zubereitet. Das bedeutet, dass das Gemisch immer in etwa gleich "alt" ist und damit die gleichen Eigenschaften bezüglich eventuell verdampfter Komponenten usw. aufweist.
15

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Materialgemisch chargenweise zubereitet. Eine kontinuierliche Anmischung, wie sie bei kon-
20 ventionellen Formverfahren üblich ist, wäre zwar ebenfalls möglich, aufgrund der relativ geringen Verarbeitungsgeschwindigkeit während des Schichtaufbaus aber technisch aufwändig.

Vorzugsweise weist das Materialgemisch ein Partikelmaterial
25 und ein reaktives Material auf.

Weist dann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das zweite Material gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform einen Aktivator auf, dann kann ein Verbinden der Komponenten bei
30 Raumtemperatur durch eine chemische Reaktion erfolgen.

Hierfür wäre es möglich dass das Aushärten des Materialverbundes aufgrund einer chemischen Reaktion der Materialien er-

folgt. Ebenso wäre aber auch eine Aushärtung durch einen physikalische Reaktion zwischen den Materialien denkbar.

Vorzugsweise erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der
5 erneute Schichtauftrag und das Auftragen des zweiten Materials innerhalb der Zeit, die zur Verfestigung der beiden Materialien benötigt wird. Dadurch kann eine Verfestigung innerhalb der Teilfläche und zur darunter liegenden Schicht und damit ein besserer Schichtenverbund erzielt werden.

10

Besonders gute Ergebnisse konnten erreicht werden, wenn beim Zubereiten des Materialgemisches eine Restporosität bestehen bleibt, da damit eine erhöhte Gasdurchlässigkeit einhergeht, die sich beim Guss vorteilhaft auswirkt. Zudem erreicht das
15 zweite Material dann auch tiefer liegende Partikel, was zu einer bessern Durchhärtung führt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das zweite Material mittels Tröpfchenerzeugungstechnik aufgetragen. Diese Technik hat sich als sehr ex-
20 akt, zuverlässig und einfach erwiesen.

Ein Auftragen des zweiten Materials mittels Dispenstechnik wäre jedoch ebenfalls denkbar.

25

Besonders gute Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn das zweite Material eine nicht an der Härtereaktion beteiligte Trägerflüssigkeit aufweist, da mit einer solchen die Benetzung des Materialgemisches aus Partikelmaterial und der ersten reaktiven Komponente unabhängig von dem zur Reaktion notwendigen chemischen Mengenverhältnis eingestellt werden kann.
30

Weiterhin besteht der Wunsch, unterschiedliche Schichtstärken verarbeiten zu können. Das bedeutet auch, dass der Härtereintrag pro Schicht eingestellt werden muss und das am besten unabhängig von der gewählten Auflösung des Härterauftrages.

5

Aus diesem Grund wird dem Härter eine nicht reaktive Trägerflüssigkeit beigemischt, mit deren Hilfe das gewünschte Mengenverhältnis eingestellt werden kann.

10 Vorzugsweise wird als Trägerflüssigkeit Ethanol verwendet. Es
) könnte aber auch andere Alkohole verwendet werden, selbst
Wasser wäre einsetzbar. Ethanol ist deshalb vorteilhaft, weil
es leicht flüchtig ist. Vor dem Abguss sollte aber möglichst
die komplette Trägerflüssigkeit verflüchtigt sein, da sie ei-
15 nen Abguss negativ beeinflussen kann. Im Prozess selbst
dampft bereits ein großer Teil des Ethanols von Schicht zu
Schicht ab. Der Restgehalt kann in einem kurzen Ofenprozess
(1 h bei mehr als 80°C) verdampft werden.

20 Ethanol hat zudem noch zwei weitere positive Effekte. Die
Viskosität des zu dosierenden Mediums ist bei den dod (drop-
) on-demand)-Schreibköpfen ein beschränkender Faktor. Mit Ethanol
kann die Viskosität des Härters herabgesetzt werden, so
dass sich die Funktion der Druckköpfe verbessert.

25

Ohne einen Verdünner wäre eine dem chemischen Mengenverhältnis angepasste einzudosierende Härtermenge so gering, dass man von einer lokal stark begrenzten Härtung ausgehen muss. Zudem würde an dieser Stelle ein zu hoher Härtereintrag erfolgen, der die chemische Reaktion nachteilig beeinflussen würde und damit negative Auswirkungen auf die Festigkeit der Bauteile hätte.

30

Die Menge der Trägerflüssigkeit kann rechnerisch bestimmt werden:

Ist der gewünschte Massenanteil des Härters im Partikelmaterial x_h ,

5 das Partikelmaterialgewicht pro Schicht $m_{s,1}$

dann berechnet sich die erforderliche Härtermenge m_h zu:

$$m_h = m_{s,1} \cdot x_h$$

Ist zusätzlich die gewünschte Druckauflösung r_p in dpi,

das Volumen der Flüssigkeitstropfen $v_{f,d}$,

10 die Baufeldfläche A_b ,

die Dichte des Härters ρ_h ,

dann berechnet sich der Volumenanteil der Trägerflüssigkeit x_t

$$x_t = \frac{m_h}{\left(\frac{r_p}{0,0254}\right)^2 \cdot v_{f,d} \cdot A_b \cdot \rho_h}$$

15 Wird als Partikelmaterial ein Formsand wie beispielsweise Quarzsand, Silikatsand, Chromitsand, Zirkonsand, Olivinsand, Schamottsand, Korundsand oder/und Carbonsand verwendet, können gute Ergebnisse bei den Modellen erreicht werden. Neuere Materialien wie synthetische Sande, beispielsweise Cerabeads,
 20 können Vorteile bei Spezialanwendungen aufweisen und sind ebenso verwendbar. Diese Partikelmaterialien können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Ebenso wäre es gemäß der Erfindung denkbar, dass das Partikelmaterial ein Polystyrolpulver, ein Polyamidpulver oder
 25 andere Polymer-Partikelmaterialien bzw. eine Mischung dieser Pulver aufweist.

Für das erste reaktive Material eignet sich besonders ein Furanharz oder/und ein Phenolharz.
 30

Die erfindungsgemäß hergestellten Bauteile können vorzugsweise als Formen für den Metallguss oder zum Herstellen von Ausschmelzmodellen für den Metallguss verwendet werden.

5

Erfindungsgemäß wird das Partikelmaterial, vorzugsweise Quarzsand, mit einem geringen Anteil Kunstharz (Binder) und im Fall der Furan- und Phenolharze mit einem Härter im vorbestimmten Verhältnis entweder chargenweise oder kontinuierlich gemischt und anschließend zur einer Form verarbeitet. Typische Mischungsverhältnisse liegen zwischen 0,6 und 1,8 Gew.-% Kunstharzanteil im Quarzsand.

Konventionell erfolgt die Herstellung der Form üblicherweise in einem Schussautomaten durch Abformung von einem Werkzeug, teilweise erfolgt die Herstellung der Form auch von Hand. Die Härtung, das bedeutet das Verkleben der Sandpartikel zu einer festen Form erfolgt dann chemisch oder physikalisch durch Aushärten des Binders. Der Aushärteprozess kann durch Wärme unterstützt werden.

Ist die Form dann fertig gestellt, wird sie zum Guss vorbereitet. In der Regel werden mehrere Formteile wie Ober-, Unterkasten und Kerne montiert. Bei Bedarf werden die Formteile noch mit Schlichte versehen. Anschließend wird das flüssige Metall in den dafür vorgesehenen Einguss gegossen. Die hohe Temperatur der Schmelze führt zum Cracken des Kunstharzanteils im Sand, speziell in den Randzonen zur Schmelze hin. Das dabei entstehende Gas wird über die Porosität des Sandes nach außen abgeführt.

Damit unerwünschte Gaseinschlüsse vermieden werden, sollte die Binderkonzentration in der Form so gering wie möglich

sein. Jedoch muss der Binderanteil ausreichen, um die mechanische Stabilität der Form auch unter dem Druck der Metallschmelze zu gewährleisten. Zudem sollen die Partikel solange gebunden werden, bis das Metall zumindest im Randbereich abgekühlt ist und eine sogenannte Gushaut bildet.

Nach der Erstarrung des Metalls soll der Sand idealerweise möglichst ohne Einwirkung weiterer zugeführter Wärme oder mechanischer Hilfsmittel aus der Form rieseln.

Die Zielsetzung ist deshalb für den erfindungsgemäßen schichtweisen Herstellprozess ein möglichst kleiner aber ausreichender Bindergehalt im Partikelmaterial.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie der nachfolgenden Beschreibung.

Zur näheren Erläuterung wird die Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele nachfolgend und unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher beschrieben.

In der Zeichnung zeigt dabei die einzige Figur das Vormischen und Zuführen des vorgemischten Materials.

Beispielhaft soll im folgenden das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung für den Einsatz beim schichtweisen Aufbau von Gussmodellen aus Partikelmaterial, hier Gießereisand, Bindemittel und Härter bei einem Rapid-Prototyping-Verfahren erläutert werden.

Der mit Binder während der Auftragungsschritte angemischte Gießereisand wird auf eine Plattform in dünner Schicht (ca.

0,15 - 0,3 mm Schichtdicke) aufgetragen. Anschließend wird mittels eines Druckkopfs der Härter selektiv auf vorbestimmte Bereiche des Sandes aufgedruckt. Dies muss nicht notwendigerweise derart erfolgen, sondern könnte auch über eine andere
5 Dosierung, wie zum Beispiel mit einem Siebdruckverfahren oder Ähnlichem durchgeführt werden.

Überall dort, wo der Härter in den Sand eindringt, startet eine chemische Reaktion und die Partikel verkleben miteinander lokal begrenzt, nämlich nur genau dort, wo Härter aufgebracht wurde. In den restlichen Bereichen findet keine Reaktion statt, mit Binder angemischter Quarzsand bleibt damit ungebunden. Im nächsten Schritt wird die Bauplattform um den entsprechenden Wert der Schichtstärke abgesenkt und der Prozess bestehend aus Auftragen des vorgemischten Sandes und Bedrucken mit Härter an ausgewählten Bereichen erfolgt von Neuem. Diese Prozess-Schleife wird solange wiederholt, bis die gewünschte Bauhöhe erreicht ist und das Bauteil fertig gestellt wurde. Dieses liegt nun eingebettet im ungehärteten
15 Sand vor und muss lediglich vom umliegenden Sand befreit werden.

Als Binder wird gemäß des Beispiels ein gießereübliches Kunstharz aus der Familie der Furanharze verwendet. Andere
25 Harze wie zum Beispiel Phenolharze oder auch PU-Harze könnten ebenfalls eingesetzt werden.

Das Anmischen des mit Bindemittel versehenen Partikelmaterials erfolgt chargenweise während des Bauprozesses. Wobei darauf geachtet werden soll, dass die Charge aufgrund der leicht flüchtigen aber reaktionstreibenden Komponenten im Harz möglichst zeitnah verarbeitet wird. Ein großer Teil des Kunstharzes besteht aus Furfurylalkohol, der bereits bei Raumtem-

30

peratur einen sehr hohen Dampfdruck aufweist. Um eine ungewollte Reduktion dieser Komponenten im Harz zu vermeiden, wird eben auf eine zeitnahe Verarbeitung geachtet.

- 5 Die Bindermenge kann variiert werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,6 - 1,5 Gew.-% des unbehandelten Partikelmaterials.

Als Härter wird gemäß dem beschriebenen Beispiels eine schwefelige Säure verwendet. Für eine ideale chemische Reaktion mit dem Bindemittel sollte der Anteil der schwefeligen Säure entsprechend den Vorgaben des Bindemittelherstellers im Bereich von 30 % bis 50 Gew. % des Bindemittelanteils betragen. Bei den genannten Bindemittelgewichtsanteilen müssten
15 somit ca. 0,18 - 0,75 Gew. % des Sandes dosiert werden.

Die prozentualen Anteile des Härters in der Mischung haben bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss. Wird zu wenig Härter auf die mit dem Bindemittel vorgemischte Sandschicht eingebracht, verzögert sich die Reaktion oder startet bei Unterschreiten einer Mindestmenge gar nicht.
20

Wird dagegen zuviel Härter eingebracht kann das Bauteil überhärten. Auch dann nimmt die Festigkeit des hergestellten Bauteils rapide ab.
25

Wichtig ist zudem, dass der Härter an möglichst viele Kontaktflächen der Partikel gelangt und dort die chemische Reaktion mit dem Bindemittel startet. Zudem ist entscheidend, dass sich der Härter gut im Partikelmaterial verteilt. Eine lokale Härterüberdosierung kann nicht über die Fläche kompensiert werden und führt zur Verringerung der Festigkeit.
30

Insofern ist es wichtig, dass der gesamte gewünschte Bereich von dem Härter in ausreichendem Maße und möglichst gleichmäßig bedruckt wird.

5

Die Härtermenge muss deshalb an das Schichtvolumen und die Binderkonzentration angepasst werden. Eine Mengensteuerung über die DOD-Druckköpfe ist nur in Grenzen erzielbar.

Die Tropfengröße ist bei diesen Systemen nämlich relativ fest durch die Gestaltung Design des Druckers bestimmt. Typischerweise kann man den Tropfendurchmesser des Härters im Bereich von 10 µm - ca. 200 µm wählen. In unserem Fall weisen die Tropfen ein Volumen von 180 pl auf. Zudem wird die Anzahl der Tropfen durch die gewünschte Auflösung bestimmt. Das heißt, passt man den Härtereintrag durch Veränderung der Tropfenanzahl an, kann die Qualität der hergestellten Bauteile, die maßgeblich durch die Druckauflösung bestimmt wird, leiden. Im schlimmsten Fall müssen die Tropfen so weit voneinander platziert werden, dass die Homogenität des Härtereintrages nicht mehr ausreicht, um den Binder über die gesamte gewünschte Fläche zu härten. Die Festigkeit des Bauteils würde sich dadurch deutlich verringern.

Die Problematik der Tropfengröße und Tropfenmenge wird durch den Wunsch verstärkt, unterschiedliche Schichtstärken verarbeiten zu können. Das bedeutet auch, dass der Härtereintrag pro Schicht eingestellt werden muss und das am besten unabhängig von der gewählten Auflösung.

Aus diesem Grund wird dem Härter eine nicht-reaktive Trägerflüssigkeit beigemischt, mit deren Hilfe das gewünschte Mengenverhältnis leichter eingestellt werden kann. Gemäß dem

vorliegenden Beispiel ist die nicht-reaktive Trägerflüssigkeit Ethanol.

Im vorliegenden Beispiel errechnet sich die Menge Trägerflüssigkeit wie folgt:

Das Quarzsandgewicht pro Schicht beträgt 315 g;

Der Massenanteil des Binders im Quarzsand x_b beträgt 1,0 Gew.-%;

Der Massenanteil des Härters im Quarzsand x_h beträgt 0,5 Gew.-%;

Daraus ergibt sich eine rechnerische Härtermenge in der Schicht von 1,58 g;

Die gewünschte Druckauflösung r_p beträgt 150 dpi,

das Tropfenvolumen $v_{f,d}$ beträgt 180 pl,

die Baufeldfläche A_b beträgt 1,125 m²,

die Dichte des Härters ρ_h beträgt 1,206 kg / l,

Damit ist der Volumenanteil des Härters an der Gesamtdosiermenge 18,5 %.

Mit Bezug auf die Figur wird beschrieben, wie das Vormischen und das Zuführen des vorgemischten Materials zum Beschichter gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfolgen kann.

25

Dafür wird eine bestimmte Menge unbehandeltes Partikelmaterial 1 aus einem sogenannten Big-Bag 2 entnommen und über eine Förderstrecke 3, beispielsweise einem Pneumatikförderer, einem Mischer 4 zugeführt. Dieser mischt das Partikelmaterial 1 in der Mischkammer z.B. über ein rotierendes Flügelrad in gegebener Rezeptur mit dem Kunstharzbindemittel und führt die erhaltene Charge einem sogenannten Vorlagebehälter 5 zu. Der Vorlagebehälter 5 ist mit einem Füllstandssensor ausgestattet

und löst den Mischvorgang bei Unterfüllung aus. Ist zusätzlich am Vorlagebehälter ein elektromechanischer Vibrator vorgesehen, so kann eine Brückenbildung im Quarzsand, die ein häufiges Problem darstellt, vermieden oder zumindest deutlich
5 verringert werden.

Das nun leicht klebrige, wie beschrieben vorgemischte Partikelmaterial wird über einen Schneckenförderer 6 je nach Anforderung des Beschichters 7 zu diesem befördert.

10 Dieses beschriebene System zeichnet sich durch eine vollständige Automatisierung aus und kann bei einem entsprechenden Partikelmaterialvorrat unterbrechungslos im Dauerbetrieb betrieben werden.

15

Patentansprüche

5

1. Verfahren zum schichtweisen Aufbau von Modellen, wobei auf eine Bauplattform ein erstes Material und daran anschließend selektiv ein zweites Material jeweils schichtweise aufgetragen wird und diese beiden Auftragungsschritte wiederholt werden, bis ein gewünschtes Modell erhalten wird, die beiden Materialien bei einem geeigneten Mischungsverhältnis einen Festkörper bilden und das erste Material ein Materialgemisch darstellt,
10
dadurch gekennzeichnet,
15
dass das Materialgemisch zumindest teilweise vor dem jeweiligen Auftragungsschritt zubereitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
20
dadurch gekennzeichnet,
dass das Materialgemisch kontinuierlich zubereitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
25
dass das Materialgemisch chargenweise zubereitet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Materialgemisch ein Partikelmaterial und eine
30
erste reaktive Materialkomponente aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,

dass das zweite Material eine zweite reaktive Komponente, insbesondere einen Aktivator aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass ein erneutes Auftragen des ersten und zweiten Materials vor Ablauf einer Verfestigungszeit der beiden Materialien erfolgt.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass beim Zubereiten des Materialgemisches eine Restporosität bestehen bleibt.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass das zweite Material mittels Tröpfchenerzeugungstechnik aufgetragen wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass das zweite Material mittels Dispenstechnik aufgetragen wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass das zweite Material eine Trägerflüssigkeit aufweist.
- 30 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 dass das Aushärten eines Verbundes aus den Materialien aufgrund einer chemischen Reaktion erfolgt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das Aushärten des Verbundes aus den Materialien
aufgrund eines physikalischen Vorganges erfolgt.

5

13.Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das Partikelmaterial einen Formsand ausgewählt aus
der Gruppe der Quarzsande, Zirkonsande, Olivinsande,
10 oder/und Schamottsande aufweist.

15

14.Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das Partikelmaterial ein Polystyrolpulver oder/und
ein Polyamidpulver und/oder ein anderes Polymerpulver
aufweist.

20

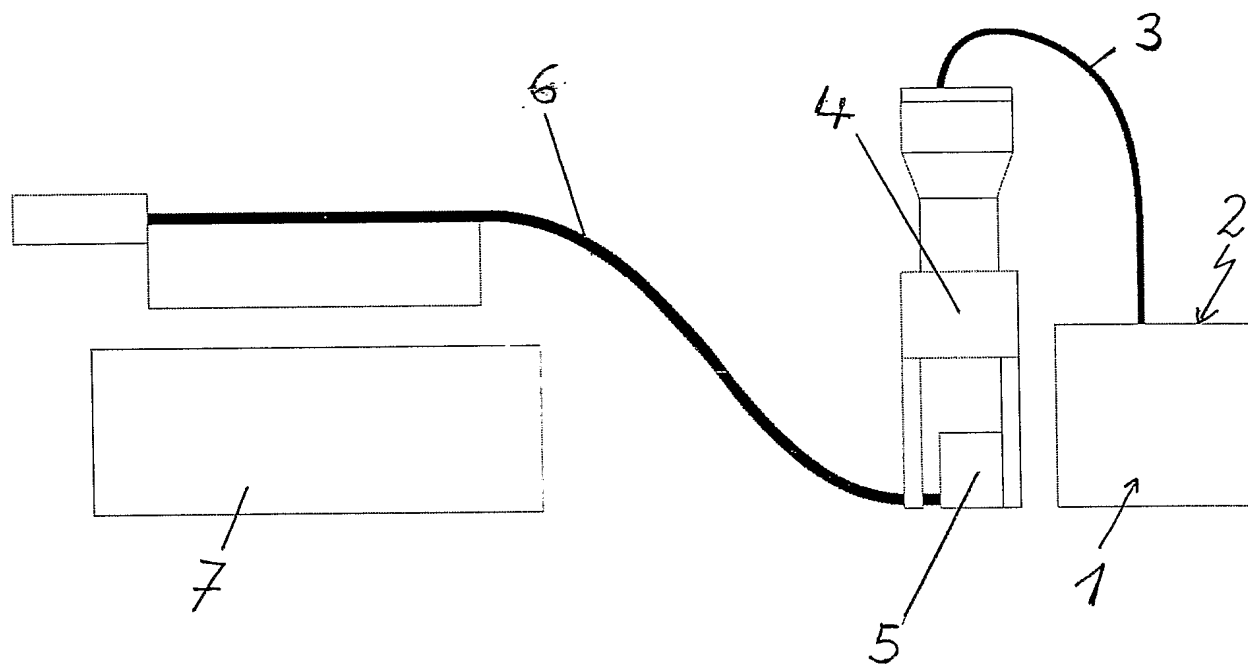
15.Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das erste reaktive Material ein Furanharz oder/und
ein Polyurethanharz aufweist.

25

16.Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis
14 zum Herstellen von Bauteilen als Formen für den
Metallguss.

30

17.Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis
14 zum Herstellen von Ausschmelzmodellen für den
Metallguss.



Figur

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No.

PCT/DE 03/01636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C67/00 //B29C67/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/026982 A1 (BREDT JAMES F ET AL) 7 March 2002 (2002-03-07) page 2, paragraph 28 -page 3 page 4, paragraph 38 page 5, paragraph 43 - paragraph 47; figures 2,3	1,4,5, 8-12
X	US 5 387 380 A (MICHAELS STEVEN P ET AL) 7 February 1995 (1995-02-07) column 3, line 11 - line 20 column 4, line 29 - line 43; claim 1; figure 2 column 10, line 16 - line 19 column 10, line 64 - line 68 column 11, line 14 - line 48 column 12, line 11 - line 21	1,4-6,8, 9,11-17

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but, later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2003

Date of mailing of the international search report

15/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pierre, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/DE 03/01636

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02 064354 A (VANTICO LTD ; ZHAO YONG (GB); PATEL RANJANA C (GB); PEACE RICHARD J) 22 August 2002 (2002-08-22) claims 1,20,21 ---	1,4,5, 8-12
A	US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET AL) 4 June 2002 (2002-06-04) column 9, line 19 - line 36; figure 3 column 9, line 37 - line 65; figure 4 -----	2,3
A	EP 1 163 999 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 19 December 2001 (2001-12-19) claims 1-12 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No.

PCT/DE 03/01636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002026982 A1	07-03-2002	US 5902441 A	11-05-1999
		CA 2338617 A1	11-05-2000
		EP 1124688 A1	22-08-2001
		JP 2002528375 T	03-09-2002
		WO 0026026 A1	11-05-2000
		AT 211056 T	15-01-2002
		DE 29724176 U1	13-04-2000
		DE 69709374 D1	31-01-2002
		DE 69709374 T2	20-06-2002
		EP 0925169 A1	30-06-1999
		HK 1019866 A1	04-10-2002
		JP 2000505737 T	16-05-2000
		WO 9809798 A1	12-03-1998
		US 6416850 B1	09-07-2002
		US 6236460 B1	22-05-2001
US 5387380 A	07-02-1995	US 5204055 A	20-04-1993
		CA 2136748 A1	23-12-1993
		DE 69330495 D1	30-08-2001
		DE 69330495 T2	08-05-2002
		EP 1099534 A2	16-05-2001
		EP 0644809 A1	29-03-1995
		JP 2862674 B2	03-03-1999
		JP 7507508 T	24-08-1995
		WO 9325336 A1	23-12-1993
		CA 2031562 A1	09-06-1991
		DE 69025147 D1	14-03-1996
		DE 69025147 T2	05-09-1996
		EP 0431924 A2	12-06-1991
		JP 2729110 B2	18-03-1998
		JP 6218712 A	09-08-1994
		US 5340656 A	23-08-1994
		US 6036777 A	14-03-2000
		US 5807437 A	15-09-1998
WO 02064354 A	22-08-2002	WO 02064354 A1	22-08-2002
US 6401001 B1	04-06-2002	NONE	
EP 1163999 A	19-12-2001	DE 10026955 A1	13-12-2001
		EP 1163999 A2	19-12-2001
		US 2002016387 A1	07-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/DE 03/01636

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29C67/00 //B29C67/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/026982 A1 (BREDET JAMES F ET AL) 7. März 2002 (2002-03-07) Seite 2, Absatz 28 -Seite 3 Seite 4, Absatz 38 Seite 5, Absatz 43 - Absatz 47; Abbildungen 2,3	1,4,5, 8-12
X	US 5 387 380 A (MICHAELS STEVEN P ET AL) 7. Februar 1995 (1995-02-07) Spalte 3, Zeile 11 - Zeile 20 Spalte 4, Zeile 29 - Zeile 43; Anspruch 1; Abbildung 2 Spalte 10, Zeile 16 - Zeile 19 Spalte 10, Zeile 64 - Zeile 68 Spalte 11, Zeile 14 - Zeile 48 Spalte 12, Zeile 11 - Zeile 21	1,4-6,8, 9,11-17
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"T" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pierre, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/01636

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Befr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 064354 A (VANTICO LTD ; ZHAO YONG (GB); PATEL RANJANA C (GB); PEACE RICHARD J) 22. August 2002 (2002-08-22) Ansprüche 1,20,21 ---	1,4,5, 8-12
A	US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET AL) 4. Juni 2002 (2002-06-04) Spalte 9, Zeile 19 - Zeile 36; Abbildung 3 Spalte 9, Zeile 37 - Zeile 65; Abbildung 4 ---	2,3
A	EP 1 163 999 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 19. Dezember 2001 (2001-12-19) Ansprüche 1-12 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung ... zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/DE 03/01636

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002026982 A1	07-03-2002	US 5902441 A	11-05-1999
		CA 2338617 A1	11-05-2000
		EP 1124688 A1	22-08-2001
		JP 2002528375 T	03-09-2002
		WO 0026026 A1	11-05-2000
		AT 211056 T	15-01-2002
		DE 29724176 U1	13-04-2000
		DE 69709374 D1	31-01-2002
		DE 69709374 T2	20-06-2002
		EP 0925169 A1	30-06-1999
		HK 1019866 A1	04-10-2002
		JP 2000505737 T	16-05-2000
		WO 9809798 A1	12-03-1998
		US 6416850 B1	09-07-2002
		US 6236460 B1	22-05-2001
US 5387380 A	07-02-1995	US 5204055 A	20-04-1993
		CA 2136748 A1	23-12-1993
		DE 69330495 D1	30-08-2001
		DE 69330495 T2	08-05-2002
		EP 1099534 A2	16-05-2001
		EP 0644809 A1	29-03-1995
		JP 2862674 B2	03-03-1999
		JP 7507508 T	24-08-1995
		WO 9325336 A1	23-12-1993
		CA 2031562 A1	09-06-1991
		DE 69025147 D1	14-03-1996
		DE 69025147 T2	05-09-1996
		EP 0431924 A2	12-06-1991
		JP 2729110 B2	18-03-1998
		JP 6218712 A	09-08-1994
		US 5340656 A	23-08-1994
		US 6036777 A	14-03-2000
		US 5807437 A	15-09-1998
WO 02064354 A	22-08-2002	WO 02064354 A1	22-08-2002
US 6401001 B1	04-06-2002	KEINE	
EP 1163999 A	19-12-2001	DE 10026955 A1	13-12-2001
		EP 1163999 A2	19-12-2001
		US 2002016387 A1	07-02-2002